

- Central European J. Chem. -2009. -7, № 1. -P. 8—13.
13. Bermudez-Saldana J.M., Escuder-Gilabert L., Medina-Hernandez M.J. et al. // J. Chromatogr. B. -2007. -852, № 1-2. -P. 353—361.
14. Torres-Cartas S., Martyn-Biosca Y., Villanueva-Camascas R.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2007. -42, № 11-12. -P. 1396—1402.
15. Gustavo Gonzalez A., Herrador M. Angeles, Asuero A.G. // Int. J. Pharm. -1992. -84. -P. R1—R4.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
17. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Изд. 6-е, перераб. -Л.: Химия, 1978.
18. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
19. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 775—778.
20. Rocha G.B. et al. // J. Comp. Chem. -2006. -№ 27(10). -P. 1101—1111.
21. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
22. Бойченко А.П., Марков В.В., Иващенко А.Л. и др. // Вісн. Харків націон. ун-ту. Сер. Хімія. -Вип. 15(38). -2007. -С. 62—69.
23. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen H.J.L. // New J. Chem. -1999. -23. -P. 1209—1213.
24. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.
25. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -80, № 7. -P. 1459—1510.
26. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
27. Tsaryk N.V., Kozachkova A.N., Trachevskii V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. -2008. -34, № 7. -P. 493—498.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.723.21

О.М.Пузій, О.І.Піддубна

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДСОРБЕНТІВ

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних карбонізацією співполімеру стиролу та дивінілбензолу у присутності фосфорної кислоти. Показано, що потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів. З використанням цього методу виявлено, що фосфоровмісні вуглецеві матеріали містять чотири типи поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних; слабкокислих карбоксильних; фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або енольних та фенольних груп. При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу.

ВСТУП. Активоване вугілля є найуживанішим адсорбентом загального призначення. Порувате вугілля використовують як адсорбент у харчовій промисловості, біотехнології, у сільському господарстві, для захисту органів дихання та у медицині. Вуглецеві адсорбенти застосовують для розділення речовин, зберігання метану та водню, як електродні матеріали у літій-йонних акумуляторах, суперконденсаторах та паливних елементах. Вугілля також здавна використовують

як носій каталітично активних речовин.

Відомо, що властивості вуглецевих адсорбентів визначаються їх поруватою структурою та хімією поверхні [1]. Так, наприклад, для фізичної адсорбції важливими є розмір та об'єм пор [2, 3], а для специфічної адсорбції, поверхневих реакцій та хемосорбції важливу роль відіграє хімія поверхні [3]. Легкість, з якою вуглець вступає у взаємодію з іншими елементами, визначає розмаїття модифікацій вуглецевих адсорбентів. Хімія по-

© О.М.Пузій, О.І.Піддубна, 2012

верхні активованого вугілля є результатом присутності різноманітних гетероатомів — таких як водень, кисень, азот, сірка, бор, фосфор, хлор тощо [3–5], які походять від вуглецевмісної сировини або активаційного агента [2]. Гетероатоми також можна ввести у структуру вугілля модифікуванням вже готового вугілля [4]. Вони можуть бути включені у поліароматичні кільця графенових структур вугілля як гетероатоми (заміщення атома вуглецю) або перебувати у формі функціональних груп, аналогічних тим, що класифіковані в органічній хімії (приєднання до крайового атома вуглецю) [4, 6]. Вважається, що такі групи можуть розташовуватись на краях графітоподібних шарів.

Загальновідомо, що відносно чисте активоване вугілля, яке не містить сторонніх домішок та гетероатомів, має гідрофобну поверхню та проявляє основний характер у водних розчинах електролітів [4]. Гетероатоми змінюють кислотно-основні характеристики активованого вугілля, а також впливають на його електрохімічні та каталітичні властивості [3, 7]. Так, наприклад, відносно невелика кількість кисневмісних поверхневих груп приводить до появи гідрофільних центрів на поверхні вугілля та надає йому здатність до обміну катіонів у водних розчинах [8]. Включення азоту у структуру вугілля збільшує кількість основних груп та змінює поширення заряду у графітоподібних шарах [9]. Азотомісне активоване вугілля проявляє підвищену здатність до обміну аніонів [10] та каталітичну активність в окисно-відновних реакціях [11]. Було показано, що наявність азоту у вугіллі підсилює його здатність поглинати сірководень [12] та двооксид сірки [13]. Активоване вугілля, що містить сірку, проявляє велику спорідненість до іонів ртуті [14].

У той час як роль таких гетероатомів як кисень та азот добре відома, вплив фосфору на властивості вуглецевих матеріалів ще мало досліджений. Відомо, що фосфоровмісне вугілля має кислий характер і тому проявляє здатність до обміну катіонів [15]. Незважаючи на те, що вуглецеві адсорбенти, які містять кислотні залишки, є перспективними щодо використання в адсорбційних та каталітичних процесах, немає систематичних досліджень фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів.

Метою даної роботи є виявлення впливу модифікування активованого вугілля сполуками фо-

сфору на його кислотно-основні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фосфоровмісні вуглецеві адсорбенти одержували карбонізацією поруватого хлорметильованого та сульфатованого співполімеру стиролу та дивінілбензолу (Ст-ДВБ) у присутності фосфорної кислоти згідно з розробленим методом [16]. Співполімер Ст-ДВБ просочували 60 %-ю ортофосфорною кислотою до коефіцієнта просочення 0.8 та висушували на повітрі при 220–230 °С. Після цього матеріал карбонізували у кварцевому реакторі при температурах 400–1000 °С в атмосфері аргону. Після карбонізації вугілля відмивали від надлишку фосфорної кислоти гарячою водою в екстракторі Сокслета до нейтральної реакції промивних вод.

Потенціометричне титрування здійснювали безперервним методом, використовуючи одну наважку адсорбенту. Наважку адсорбенту (0.1 ± 0.0001 г) вкладали у титрувальну комірку, заливали 20 мл 0.1 М розчину NaCl і витримували не менше 8 год для встановлення рівноваги. Після цього проводили титрування розчином 0.1 М HCl або 0.1 М NaOH, застосовуючи титропроцесор 672 Titroprocessor (Metrohm, Herisau, Switzerland) у поєднанні з автоматичною бюреткою 655 Dosimat (Metrohm, Herisau, Switzerland). Концентрацію протонів вимірювали скляним рН-селективним електродом (Metrohm, Herisau, Switzerland). Безпосередньо перед титруванням скляний електрод калібрували до концентрації протонів холостим титруванням.

Первинні експериментальні дані титрування (об'єм доданого титранта та рН рівноважного розчину) перераховували на залежність сорбції протонів (поглинання або виділення) від рН рівноважного розчину, використовуючи рівняння матеріального балансу та теоретично розраховану криву титрування без адсорбенту. Кількість сорбованих протонів розраховували за рівнянням:

$$Q = \frac{V_0 + V_t}{m} ([H]_i - [OH]_i - [H]_e + [OH]_e), \quad (1)$$

де V_0 та V_t — відповідно об'єми фонового електроліту та доданого титранта, а m — маса адсорбенту. Індекси i та e відносяться до початкової та рівноважної концентрації. Розраховане за рівнянням (1) значення Q показує кількість асоційованих або дисоційованих протонів, а залежність кількості сорбованих протонів від їх концентрації (або рН) називається ізотермою сорбції протонів. За-

вдяки тому, що дисоціація або асоціація протонів викликає появу електричного заряду на молекулі або поверхні адсорбенту, кількість сорбованих протонів еквівалентна заряду в одиницях ммоль/г.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Кислотно-основні властивості вуглецевих адсорбентів визначаються кількістю поверхневих груп та константами їх дисоціації. Дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів, тобто кількісного та якісного складу функціональних поверхневих груп, ґрунтується на аналізі ізотерм сорбції протонів, розрахованих з первинних даних потенціометричного титрування згідно з рівнянням (1). При аналізі ізотерм сорбції протонів адсорбент моделювали ансамблем одноосновних поверхневих груп з притаманними їм константами дисоціації, а загальна експериментально виміряна сорбція протонів є лінійною комбінацією сорбції на окремих незалежних поверхневих групах [17–19]. Концепція лінійної комбінації незалежних адсорбційних центрів математично описується відомим інтегральним рівнянням адсорбції:

$$Q_t(pH) = \int_{pK_{min}}^{pK_{max}} Q_l(pH, pK) f(pK) dpK + Q_0, \quad (2)$$

де Q_t — експериментально виміряна сорбція протонів; Q_l — локальна ізотерма сорбції на поверхневій групі з константою дисоціації pK ; $f(pK)$ — функція розподілення поверхневих груп за константами дисоціації; pK_{min} і pK_{max} — межі інтегрування. До інтегрального рівняння (2) входить також сталий фоновий член Q_0 , що відповідає за дисоціацію поверхневих груп, константи дисоціації яких знаходяться далеко за межами експериментально виміряного діапазону рН. Функція розподілення $f(pK)$ описує концентрацію поверхневих груп як функцію констант їх дисоціації і є унікальною характеристикою адсорбційного матеріалу. Перевагою цього методу є одержання інформації про поверхневі групи дуже неоднорідного матеріалу (наприклад, вуглецевого адсорбенту) без попереднього знання про аналітичний вигляд функції розподілення та кількість типів поверхневих груп.

Для вирішення інтегрального рівняння адсорбції (2) відносно функції розподілення використовували метод CONTIN для обернення лінійних

операторів, що містять похибки [20], адаптований до задач сорбції протонів [22]. Для опису сорбції протонів на однорідній поверхневій групі, тобто аналітичний вид локальної ізотерми сорбції, застосовували рівняння Ленгмюра:

$$Q_l = \frac{K_H [H^+]}{1 + K_H [H^+]}, \quad (3)$$

де K_H — константа дисоціації; $[H^+]$ — концентрація протонів.

Для визначення надійності та роздільної здатності методу аналізу кислотно-основних властивостей поверхневих груп здійснювали верифікацію шляхом аналізу даних титрування простих хімічних сполук, для яких відомі константи дисоціації, таких як неорганічні та органічні кислоти, феноли тощо [23–25]. На рис. 1 показані ізотерми сорбції протонів, розраховані за даними потенціометричного титрування лимонної кислоти та гліцину в 0.1 М розчині NaCl. Як і очікувалось, ізотерма сорбції протонів лимонною кислотою ле-

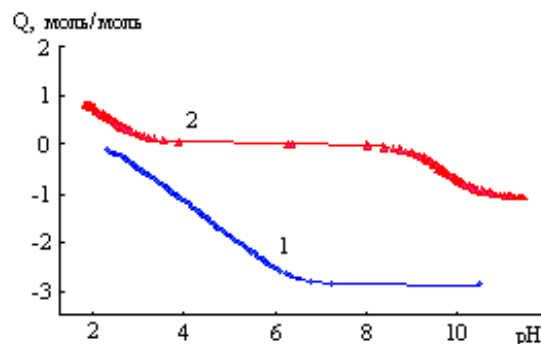
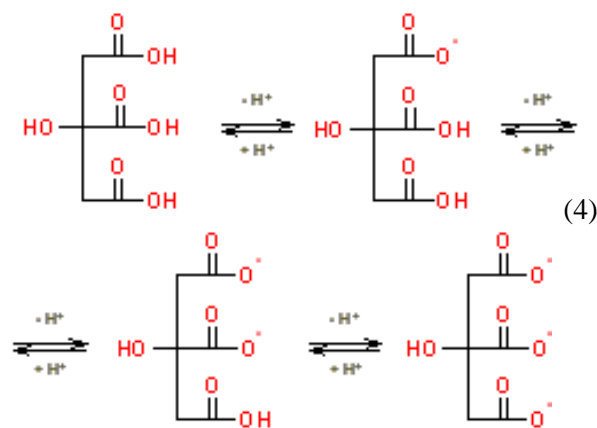
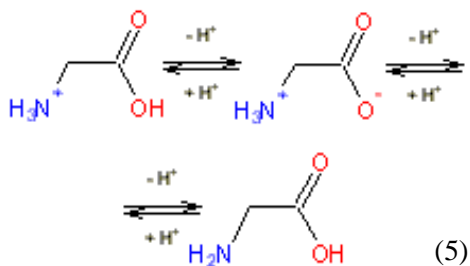


Рис. 1. Ізотерми сорбції протонів лимонною кислотою (1) та гліцином (2).



жить цілком у негативній області, що відповідає послідовному відщепленню трьох протонів від молекули трьохосновної кислоти, тобто відбувається тільки дисоціація протонів (рівняння (4)). Видно, що при низьких рН ізотерма практично виходить з нуля. При збільшенні рН ізотерма майже лінійно знижується без помітних перегинів до рН 6 і досягає значення 3 моль дисоційованих протонів на моль лимонної кислоти, що відповідає хімічній структурі трьохосновної кислоти. Плавне збільшення кількості дисоційованих протонів при зростанні рН пояснюється близькістю констант дисоціації карбоксильних груп лимонної кислоти.

Ізотерма сорбції протонів амфотерною речовиною — гліцином має дві частини — позитивну та негативну (рис. 1). Позитивна частина відповідає поглинанню або асоціації протонів, а негативна — десорбції або дисоціації протонів:



Незважаючи на плавний вигляд ізотерми сорбції протонів лимонною кислотою, вирішення інтегрального рівняння адсорбції (2) методом CONTIN показує наявність трьох чітких, добре розділених піків (рис. 2), що відповідає трьом протогенним групам трьохосновної кислоти. Для гліцину одержані два піки (рис. 2), які відповідають асоціації і дисоціації протонів (рівняння (5)). У табл. 1 наведені уявні константи дисоціації цих та інших сполук, які розраховані з першого моменту розподілення, та термодинамічні значення констант, виправлені з урахуванням сольового ефекту [26]. Розраховані термо-

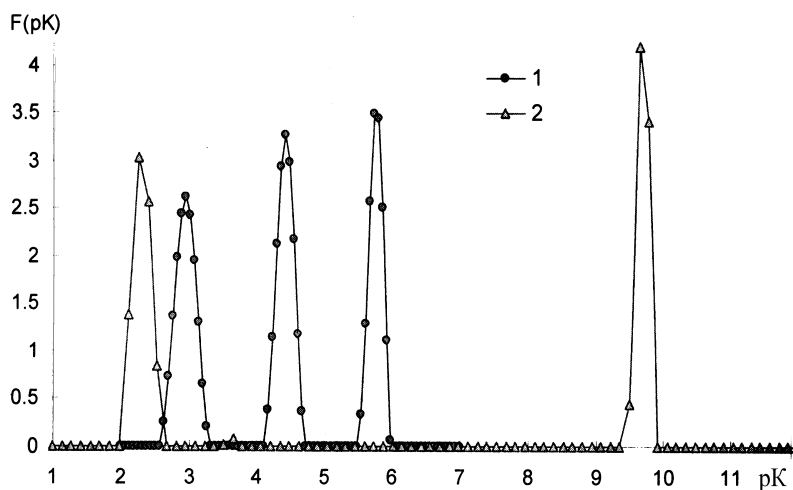


Рис. 2. Розподілення функціональних груп лимонної кислоти (1) та гліцину (2) за константами дисоціації.

Т а б л и ц я 1

Параметри безперервного розподілення функціональних груп деяких сполук за константами дисоціації, розраховані термодинамічні константи дисоціації та літературні дані

Речовина	Q_i , моль/моль	Значення pK_i			
		Експериментальне	Виправлене	Дані робіт [23–25]	
Лимонна кислота	$0.99 \pm 0.68 \%$	$3.00 \pm 1.6 \%$	3.12	3.128	
	$1.06 \pm 0.68 \%$	$4.42 \pm 1.3 \%$	4.78	4.761	
	$0.96 \pm 0.75 \%$	$5.77 \pm 1.1 \%$	6.37	6.396	
Бензойна кислота	$0.96 \pm 0.26 \%$	$4.00 \pm 0.52 \%$	4.12	4.18	
	Фосфорна кислота	$1.00 \pm 0.22 \%$	$1.85 \pm 0.68 \%$	1.97	2.12
		$1.03 \pm 0.44 \%$	$6.71 \pm 0.94 \%$	7.07	7.2
Гліцин	$1.01 \pm 1.3 \%$	$11.74 \pm 2.7 \%$	12.34	11.9	
	$1.10 \pm 0.99 \%$	$2.30 \pm 2.0 \%$	2.18	2.35	
	$1.11 \pm 0.37 \%$	$9.70 \pm 0.73 \%$	9.82	9.88	
<i>n</i> -Нітрофенол	$1.01 \pm 0.09 \%$	$6.99 \pm 0.2 \%$	7.11	7.14	
Резорцинол	$1.01 \pm 0.48 \%$	$9.26 \pm 1.0 \%$	9.38	9.44	
	$1.03 \pm 0.67 \%$	$11.17 \pm 1.4 \%$	11.53		
Саліцилова кислота	$0.98 \pm 0.21 \%$	$2.78 \pm 0.5 \%$	2.90	3.00	

динамічні константи дуже добре відповідають літературним значенням [23–25]. Одержані дані показують, що запропонований метод розрахунку безперервного розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є надійним і може бути застосований в інших системах.

Т а б л и ц я 2

Кислотно-основні характеристики поверхневих груп досліджених вуглецевих адсорбентів

Вугілля	<i>PZC</i>	Q_{tot}	Сильно кислі карбоксильні та фосфоромісні		Карбоксильні		Фосфоромісні та енольні		Енольні або лактонні		Фенольні	
			Q_1	pK_1	Q_2	pK_2	Q_3	pK_3	Q_4	pK_4	Q_5	pK_5
SP800	1.55	3.05	1.22	2.30	0.28	4.74	0.80	6.75			0.75	10.52
SP800-Ох	1.47	5.86	1.46	2.14	0.75	4.17	0.97	5.69	0.83	7.77	1.85	10.18
SCS-Ох	1.82	2.13	0.38	2.71	0.15	4.98					1.60	9.68

П р и м і т к и. *PZC* — точка нульового заряду; Q_i — у ммоль/г.

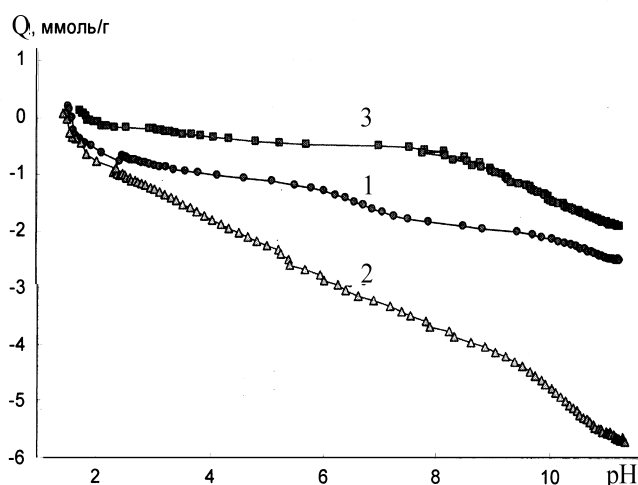


Рис. 3. Ізотерми сорбції протонів фосфоромісним вугіллям SP800 (1), окисненим фосфоромісним вугіллям SP800-Ох (2) та окисненим вугіллям SCS-Ох (3) із співполімеру Ст-ДВБ.

На рис. 3 наведені ізотерми сорбції протонів фосфоромісним вугіллям SP800, одержаним карбонізацією при 800 °С співполімеру Ст-ДВБ у присутності фосфорної кислоти та додатково окисненим азотною кислотою фосфоромісним вугіллям SP800-Ох [27]. Для порівняння на цьому рисунку наведена ізотерма сорбції протонів окисненим вугіллям SCS-Ох, отриманим карбонізацією того самого співполімеру Ст-ДВБ при 800 °С без додавання фосфорної кислоти з наступним окисненням азотною кислотою. Оскільки асоціація (адсорбція) або дисоціація (десорбція) протонів, яка відбувається при контакті вугілля з розчином електроліту, викликає появу поверхневого заряду, то ізотерми сорбції протонів також є залежністю поверхневого заряду від рН розчину. При

підвищенні рН заряд поверхні зменшується від позитивних (процес асоціації або адсорбції протонів) через точку нульового заряду (*PZC*) до негативних значень (процес дисоціації або десорбції протонів). Ізотерми сорбції протонів перетинають вісь рН у точці нульового заряду (*PZC*), де електричний заряд поверхні адсорбенту дорівнює нулю. Процесами, які відповідають за утворення позитивного заряду, є зв'язування протонів з основними кисневмісними поверхневими групами [3, 4], протонування π -електронної системи [28, 29] або електрохімічне відновлення розчиненого кисню [30, 31]. Негативний заряд поверхні утворюється внаслідок дисоціації кислих поверхневих груп, до яких належать карбоксильні, лактонні, енольні та фенольні [3, 4].

Ізотерми сорбції протонів показують, що всі вуглецеві адсорбенти мають близькі точки нульового заряду (*PZC*) біля рН 1.5 (рис. 3, табл. 2). У точці нульового заряду поверхня адсорбенту не має заряду внаслідок однакової кількості адсорбованих катіонів і аніонів. При $pH < PZC$ поверхня адсорбенту заряджена позитивно внаслідок переважної адсорбції протонів, а ізотерма сорбції протонів розташована в позитивній області. При $pH > PZC$ поверхня адсорбенту заряджена негативно внаслідок переважної дисоціації поверхневих груп, а ізотерма сорбції протонів знаходиться в негативній області. Рис. 3 показує, що фосфоромісне вугілля SP800 має більшу катіонообмінну ємність (більш негативне значення сорбції протонів), ніж окиснене вугілля SCS-Ох при рН 3—10. Цей факт вказує на більш високий вміст поверхневих груп із константами дисоціації в кислій та нейтральній області у фосфоромісному вугіллі SP800 порівняно з окисненим вугіллям SCS-

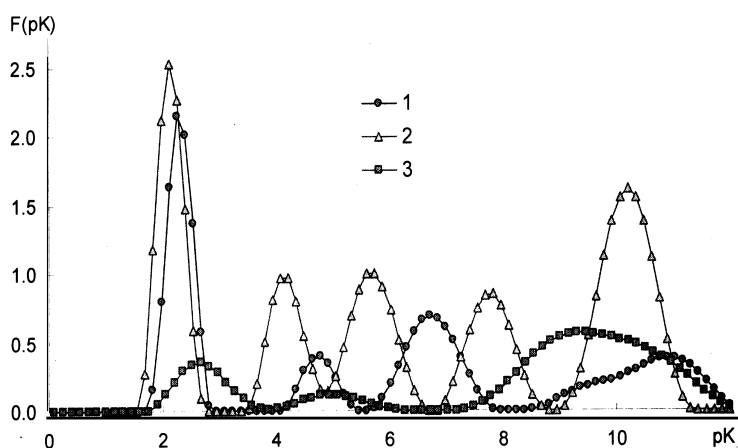


Рис. 4. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації для фосфоровмісного вугілля SP800 (1), окисненого фосфоровмісного вугілля SP800-Ох (2) та для окисненого вугілля (SCS-Ох) із співполімеру Ст-ДВБ.

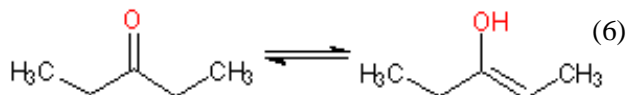
Ох, виготовленим із того самого співполімеру. При окисненні фосфоровмісного вугілля азотною кислотою катіонообмінна ємність зростає й стає ще більшою (вугілля SP800-Ох, рис. 3).

Кількісний та якісний склад поверхневих груп досліджених вуглецевих адсорбентів аналізували по розподіленню поверхневих груп за константами дисоціації, розрахованими з ізотерм сорбції протонів методом CONTIN [18, 27, 17]. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації (рис. 4) показують, що досліджені вуглецеві адсорбенти в залежності від способу одержання мають від трьох до п'яти типів поверхневих груп з різними константами дисоціації. Загальноприйнята інтерпретація хімічної структури поверхневих груп ґрунтується на порівнянні експериментальних констант дисоціації з константами дисоціації простих хімічних сполук [32]. Проте слід відзначити, що така класифікація є умовною і не дає прямої інформації про хімічну будову поверхневих груп, тому що окремі типи сполук можуть мати константи дисоціації в широких діапазонах, які перекривають один одного. Так, наприклад, карбоксильні групи мають pK від 0.7 до 7.5, енольні — від 5.8 до 10.7, а фенольні — від 7.6 до 10.3 [23–25].

Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації свідчить про наявність чотирьох типів поверхневих груп у фосфоровмісному вугіллі SP800 (рис. 4). Ґрунтуючись на подібності констант дисоціації поверхневих груп до конс-

тант дисоціації функціональних груп у простих сполуках найбільш кислу поверхневу групу (pK 2.30) фосфоровмісного вугілля SP800 можна віднести до сильнокислих карбоксильних або фосфоровмісних груп. Для порівняння pK першого ступеня дисоціації фосфорної кислоти pK_1 дорівнює 2.148 [24], а карбоксильні групи бензолгесакарбонової (мелітової) кислоти мають pK від 0.7 до 7.5 [24]. Другу за силою константу дисоціації фосфоровмісного вугілля SP800 з pK 4.74 можна віднести до карбоксильних груп. Для порівняння бензойна кислота має pK 4.204 [24]. Третю константу дисоціації з pK 6.75 можна віднести до другого ступеня дисоціації фосфоровмісних груп (для фосфорної кислоти pK_2 становить 7.199 [24]). До цієї ж групи можна

віднести гідроксильні групи, які утворились з карбонільних сполук за реакцією (кет-енольна таутомерія). Підтвердженням цього є те, що діацетилацетон має pK 7.42 [23].



Четверту константу дисоціації поверхневих груп з pK 10.52 можна пояснити дисоціацією фенольних груп (для фенолу pK 9.99 [24]). Існування фосфоровмісних поверхневих груп пояснюється взаємодією фосфорної кислоти з вуглецевою сировиною при синтезі вугілля SP800 з утворенням сполук типу поліфосфатів. Наявність поліфосфатів була показана методами ІЧ- [27], рентген-фотоелектронної [33, 34] та ЯМР [34] спектроскопії.

При окисненні фосфоровмісного вугілля SP800 азотною кислотою зростає не тільки концентрація поверхневих груп, але й кількість їхніх типів (рис. 4, табл. 2). Так, загальна концентрація поверхневих груп збільшується майже вдвічі, а на розподіленні поверхневих груп відзначаються п'ять піків. Крім груп, притаманних фосфоровмісному вугіллю SP800, для фосфоровмісного окисненого вугілля характерна наявність ще й піку при pK 7.8, який можна віднести до енольних або лактонних груп.

Окиснене вугілля SCS-Ох, одержане зі співполімеру Ст-ДВБ з наступним окисненням азотною кислотою, має тільки сильнокислі карбоксильні (pK 2.7), слабокислі карбоксильні (pK 5.0)

та фенольні групи (рК 9.7).

Таким чином, потенціометричним титруванням із застосуванням моделі безперервного розподілення поверхневих груп за константами дисоціації показана наявність фосфоровмісних та кисневмісних функціональних груп на поверхні фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів.

Зміна кислотно-основних властивостей фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів зі співполімеру Ст-ДВБ, отриманих в інертній атмосфері (аргоні) при збільшенні температури карбоніза-

ції показана на рис. 5. При підвищенні температури карбонізації до 800 °С катіонообмінна ємність вугілля збільшується, що позначається на зростанні негативного заряду поверхні (рис. 5). При подальшому підвищенні температури карбонізації катіонообмінна ємність зменшується внаслідок термічної деструкції фосфоровмісних та кисневмісних поверхневих груп. Втрата поверхневих груп особливо сильно позначається на зростанні точки нульового заряду вугілля, обробленого при 1000 °С (табл. 3).

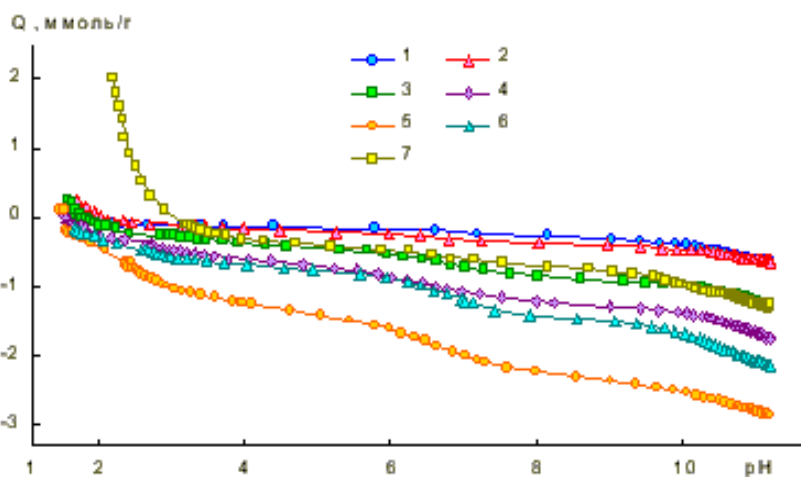


Рис. 5. Ізотерми сорбції протонів фосфоровмісними вуглецевими адсорбентами зі співполімеру Ст-ДВБ, одержаними карбонізацією в аргоні при 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) та 1000 °С (7).

Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації (рис. 6) показують наявність 3–4 типів груп. Найбільш кислий тип груп із рК 2.1–2.8 можна віднести до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних груп. На нашу думку, ці групи можна віднести до фосфоровмісних, оскільки температурна зміна концентрації цих груп збігається з температурною зміною вмісту фосфору [27]. Наступні за силою кислоти поверхні групи з рК 3.9–4.7 можна віднести до слабокислих карбоксильних груп. Вони з'являються тільки у зразках вугілля, карбонізованого при 700–1000 °С, і утворюються внаслідок окиснювальної дії фосфорної кислоти при під-

Т а б л и ц я 3

Кислотно-основні характеристики поверхневих груп фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних із співполімеру Ст-ДВБ в аргоні при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	PZC	Q_{tot}	Сильнокислі карбоксильні та фосфоровмісні		Слабокислі карбоксильні		Фосфоровмісні, лактонні або енольні		Фенольні	
			Q_1	pK_1	Q_2	pK_2	Q_3	pK_3	Q_4	pK_4
400	1.87	0.76	0.16	2.26			0.13	6.72	0.47	10.58
500	1.98	0.79	0.20	2.76			0.20	6.60	0.39	10.86
600	1.79	1.48	0.42	2.74			0.46	6.60	0.60	10.86
700	1.55	2.25	0.61	2.39	0.12	4.20	0.60	6.76	0.92	10.92
800	1.55	3.05	1.22	2.30	0.28	4.74	0.80	6.75	0.75	10.52
900	1.54	2.41	0.65	2.10	0.14	4.30	0.69	6.79	0.93	10.67
1000	3.07	1.48			0.46	3.85	0.26	6.95	0.76	10.47

П р и м і т к и. $t, ^\circ\text{C}$ — температура карбонізації; PZC — точка нульового заряду; Q_i — у ммоль/г.

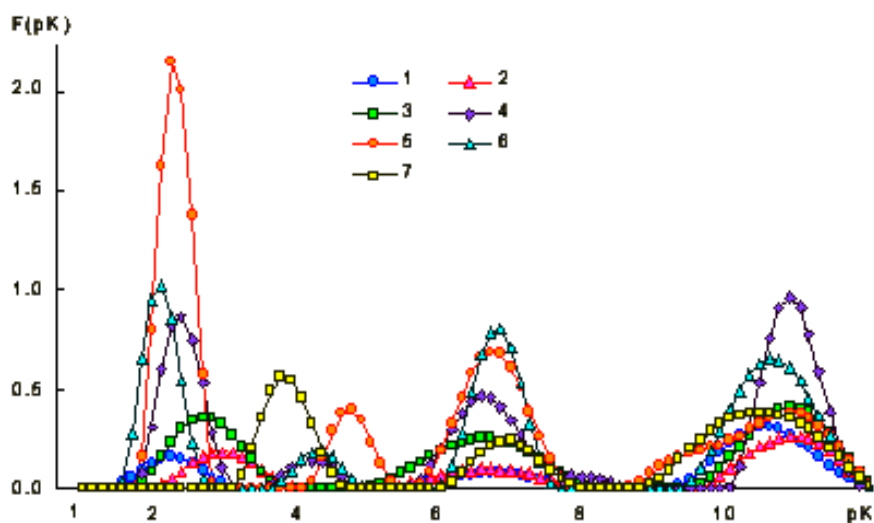


Рис. 6. Розподілення поверхневих груп за константами дисоціації для фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів зі співполімеру Ст-ДВБ, отриманих карбонізацією в аргоні при 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6) та 1000 °С (7).

вищених температурах. Групи з pK 6.6–7.0 можна віднести до лактонних, енольних або фосфатних (pK_2) груп. Ці групи присутні в усіх зразках вугілля, а їх вміст змінюється з підвищенням температури карбонізації подібно до вмісту фосфору, проте не так виразно, як концентрація найбільш кислих груп. Фенольні групи з pK 10.5–10.9 також присутні в усіх вуглецевих адсорбентах, а їх вміст коливається в межах 0.4–0.9 ммоль/г.

ВИСНОВКИ. Таким чином, потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей як індивідуальних хімічних речовин, так і твердих матеріалів. Потенціометричним титруванням індивідуальних хімічних сполук показано, що метод дозволяє чітко визначити константи дисоціації, що мають близькі значення (1.3–1.4 одиниці pH). Застосування методу потенціометричного титрування до фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів показало наявність чотирьох типів поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних (pK 2.1–2.8); слабокислих карбоксильних (pK 3.9–4.7); фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або фенольних (pK 6.6–7.0) і фенольних

груп (pK 10.5–10.9). При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу (pK 7.8). На відміну від фосфоровмісного вугілля окиснене вугілля має тільки три типи поверхневих груп — сильнокислі карбоксильні групи (pK 2.7), слабокислі карбоксильні (pK 5.0) та фенольні (pK 9.7).

РЕЗЮМЕ. Методом потенціометричного титрування дослідовані кислотно-основні свойства фосфорсодержащих углей, полученных карбонизацией сополимера стирола и дивинилбензола в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что потенциометрическое титрование в сочетании с расчетами распределения поверхностных групп по константам диссоциации является эффективным методом исследования кислотно-основных свойств углеродных адсорбентов. Этим методом было обнаружено, что фосфорсодержащие углеродные материалы содержат четыре типа поверхностных групп: фосфорсодержащие и сильнокислые карбоксильные; слабокислые карбоксильные; фосфорсодержащие и лактонные или енольные фенольные группы. При дополнительном окислении фосфорсодержащих углей увеличивается концентрация поверхностных групп и возникает новая разновидность поверхностных групп лактонно-енольного типа.

SUMMARY. Acid-base properties of carbons obtained by carbonization of copolymer of styrene and divinylbenzene in presence of phosphoric acid were investigated using potentiometric titration method. It has been shown that potentiometric titration in combination with calculation of proton affinity distribution is powerful method for investigation of acid-base properties of carbonaceous adsorbents. Four types of surface groups in phosphorus-containing carbons were revealed. Depending on the value of dissociation constant the surface groups may be ascribed to phosphorus-containing and strong acidic carboxylic; weak acid carboxylic; phosphorus-containing (second dissociation constant) and lactonic or enol, and phenol groups. Additional oxidation of phosphorus-containing carbon increases concentration of surface groups and brings to existence new variety of surface group of lacton-enol type.

ЛІТЕРАТУРА

1. Van der Plas T. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. -London: Academ. Press, 1970.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. -New York: Marcel Dekker, 1988.
3. Leon y Leon C.A., Radovic L.R. / Ed. by P.A.Thrower. -New York: Marcel Dekker, 1994. -24. -P. 213—310.
4. Puri B.R. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.J.Walker Jr. -New York: M.Dekker, 1970. -6. -P. 191—282.
5. Cadenas-Perez A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. // Carbon. -2003. -41. -P. 473—478.
6. Fanning P.E., Vannice M.A. // Ibid. -1993. -31. -P. 721—730.
7. Matzner R., Boehm H.P. // Ibid. -1998. -36. -P. 1697—1709.
8. Fitzner E., Geigl K.H., Huttner W., Weiss R. // Ibid. -1980. -18, № 6. -P. 389—393.
9. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
10. Кузин И.А., Лоскутов А.И. // Журн. прикл. химии. -1966. -39, № 1. -С. 100—104.
11. Щербіцький А.Б., Картель Н.Т., Михаловский С.В. и др. // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -№ 11. -С. 80—84.
12. Adib F., Bagreev A., Bandoz T.J. // Langmuir. -2000. -16. -P. 1980—1986.
13. Bagreev A., Bashkova S., Bandoz T.J. // Ibid. -2002. -18. -P. 1257—1264.
14. Calahorro C.V., Garcia A.M., Garcia A.B., Serrano V.G. // Carbon. -1990. -28, № 2—3. -P. 321—335.
15. Seron A., Benaddi H., Beguin F. et al. // Ibid. -1996. -34, № 4. -P. 481—487.
16. Пат. України №42910 А. -Опубл. 15-Лис-01; Бюл. № 10.
17. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2313—2324.
18. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. // Materials Science Forum. -1999. -308. -P. 908—913.
19. Пузий А.М., Поддубная О.И., Ставицкая С.С. // Журн. прикл. химии. -2004. -77, № 8. -С. 1279—1283.
20. Provencher S.W. // Computer Physics Communications. -1982. -27. -P. 213—227.
21. Provencher S.W. // Ibid. -1982. -27. -P. 229—242.
22. Puziy A.M., Matynia T., Gawdzik B., Poddubnaya O.I. // Langmuir. -1999. -15. -P. 6016—6025.
23. Lange's Handbook of Chemistry / Ed. by John A. Dean, 15th edition. -New York: McGraw-Hill Inc., 1999. -Section 3. -P. 3.41.
24. Kortum G., Vogel W., Andrussov K. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. -London: Butterworth, 1961. -P. 189—536.
25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
26. Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry. -New York: John Wiley & Sons, 1996.
27. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. // Carbon. -2002. -40, № 9. -P. 1493—1505.
28. Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R. // Ibid. -1992. -30, № 5. -P. 797—811.
29. Montes-Moran M.A., Menendez J.A., Fuente E., Suarez D. // J. Phys. Chem. B. -1998. -102. -P. 5595—5601.
30. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. -М: Наука, 1982.
31. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М: Наука, 1984.
32. Boehm H.P. // Advances in Catalysis / Eds. D.D.Eley, H.Pines, P.B.Weisz. -New York: Academ. Press, 1966. -16. -P. 179—274.
33. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M. // Appl. Surf. Sci. -2006. -252. -P. 8036—8038.
34. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Socha R.P. et al. // Carbon. -2008. -46, № 15. -P. 2113—2123.

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, Київ

Надійшла 26.04.2010

УДК 546.06

В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ *

Методами термического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с метастабильными областями.

* Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР по плану Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований.

© В.Д.Александров, А.Ю.Соболев, О.В.Соболь, 2012